

防老剂 RD 的合成技术分析

王效书¹, 陈志明²

(1. 中国石化集团南京化工厂, 江苏 南京 210038; 2. 东南大学 化学化工系, 江苏 南京 210096)

摘要:概述防老剂 RD 的反应机理, 并分析影响反应的工艺、原料、催化剂、溶剂、温度和压力等因素。防老剂 RD 的合成工艺分为一步法和两步法, 主要以苯胺和丙酮为原料, 通常采用酸催化剂, 一般缩合反应的温度约为 100~150 ℃, 聚合反应的温度约为 85~100 ℃, 反应压力多为体系自生压力。当前应加强防老剂 RD 合成技术的研究, 以提供一种高效、优质、清洁的生产工艺。

关键词:防老剂 RD; 苯胺; 丙酮; 合成技术

中图分类号:TQ330.38⁺2 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-8171(2005)12-0711-05

防老剂 RD 的防护性能优异, 生产工艺相对简单, 原料来源丰富, 市场需求量较大, 是国内外生产厂家最多、产量最大的防老剂品种之一。

表面看来, 防老剂 RD 的生产工艺并不复杂, 仅由普通原料聚合而成。但实际上产品组分中含有多种聚合物, 它们的含量和比例都影响着产品的使用性能, 因而从防老剂 RD 诞生之日起就不断有新的专利技术出现。由于国内外轮胎工业对高质量、低成本、符合 ISO 14000 环境评价体系的无污染产品的严格要求, 如何制备防老剂 RD 成为众多生产厂家的热门话题。本文概述防老剂 RD 的反应机理, 并分析影响反应的各种因素。

1 反应机理

关于单体的形成过程, 有两种可能的机理模型: 一种是苯胺和丙酮首先缩合成席夫碱, 席夫碱再进一步缩合成环; 另一种是两个丙酮分子首先缩合成异亚丙基丙酮, 异亚丙基丙酮再与苯胺缩合成环^[1]。经分析认为第 2 种机理模型更为合理^[2], 具体反应过程如图 1 所示。

2 反应的影响因素

1921 年 Knoevenagel Jaeger^[3]在德国化学会志上首次公开了由苯胺、丙酮及催化剂碘合成 2,

2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉的方法, 从此拉开了防老剂 RD 合成的序幕。在至今的 80 多年间, 以苯胺和丙酮为基本原料的生产方法几乎没有改变。综合历年的各项专利技术可以看出, 影响防老剂 RD 合成反应的主要因素有工艺、原料、催化剂、溶剂、温度和压力。

2.1 工艺

按工艺操作方式可分为间歇式和连续式, 按反应阶段的控制方式可分为两步法和一步法。国内一般将防老剂 RD 的合成工艺分为两步法和一步法。两步法是首先缩合制得单体, 除去多余反应物后, 再在酸性条件下进行单体的聚合; 而一步法是使单体制备和聚合反应同时完成, 然后再分离多余的反应物。两步法工艺过程长, 消耗大, 但所得产品中的有效物含量高; 而一步法过程简单, 消耗小, 但有效物含量低。1936 年 Ingram J R^[4]提出以盐酸等非氧化性无机酸为催化剂, 在 85~90 ℃下反应 20 h, 再经苯-氢氧化钠溶液处理即得熔点为 100~118 ℃的脆性物质。这可以说是采用两步法制备防老剂 RD 的雏形。以后很长时间都采用两步法工艺。

在两步法制备单体时, 一般都采用间歇釜式反应。同时, 为了稳定工艺条件, 还开发出各种连续式工艺。

20 世纪 70 年代初, Heliodoro Monroy 等^[5,6]提出了连续化生产单体的流程和方法。反应分两个阶段, 每一阶段都有对应的精馏回收装置。以

作者简介: 王效书(1966-), 男, 江苏丰县人, 中国石化集团南京化工厂高级工程师, 东南大学在读硕士研究生, 从事科研开发、情报信息收集、产品规划方面的工作。

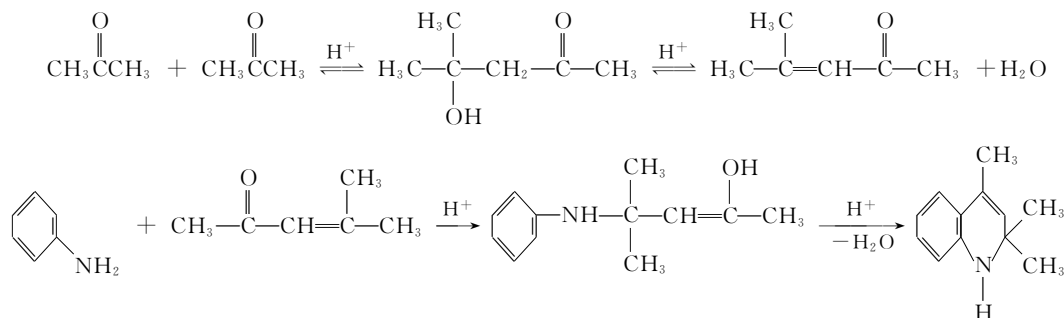


图 1 防老剂 RD 的反应机理

苯胺和丙酮为原料,在碘及三氯乙烯的作用下反应 3.5 h,以苯胺计单程转化率为 45%。

20 世纪 80 年代初,Mohrhauer Rofl 等提出,采用直径 4 cm、高 120 cm 的 1.5 L 反应筒,苯胺与对甲苯磺酸(质量比为 25:1)从反应器上部进入,进料速度为 $0.80 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$;丙酮从反应器下部进入,进料速度为 $1.74 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$,物料实际体积占反应器容积的 80%。反应产物中单体的收率可达 89.8%^[7]。

Serwatka Jerzy 等也提出了另一种连续化工艺方法。它以苯磺酸为催化剂,用苯胺和丙酮缩合制备单体,同时,又在苯磺酸、三氯乙烯及丙酮的作用下使单体聚合^[8]。在这两个过程中,苯磺酸循环使用,最后蒸出的多余单体也要再循环到聚合过程中。缩合反应在 $140 \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 11 个温度区内进行,最后再降至 $130 \text{ }^\circ\text{C}$;聚合反应也是在 $140 \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 11 个温度区内进行,最后再降至 $110 \text{ }^\circ\text{C}$,两个反应的压力均为 $1.3 \sim 1.6 \text{ MPa}$ 。例如,将苯胺、丙酮和苯磺酸分别以 212,313 和 $38 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度加入缩合反应器中,反应压力为 1.4 MPa ,反应时间为 6 h。丙酮从板式塔顶部馏出,同时单体、三氯乙烯、丙酮和苯磺酸分别以 252,32,150 和 $42 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 的速度加入聚合反应器中,反应压力为 1.5 MPa ,反应时间为 8 h,丙酮和三氯乙烯从板式塔上部馏出。从两个反应器中出来的半成品混合后用甲苯(质量比为 1:2)稀释,经分离器去除含苯磺酸及其苯胺盐的缩合反应水。蒸馏使苯磺酸与水分离并循环套用。余下的含聚合物和三氯乙烯的甲苯溶液用质量分数 0.04 的氢氧化钠中和,以水逆流洗涤,真空下蒸去甲苯,在 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 下利用薄膜蒸发器将聚合物和

三氯乙烯真空分离。三氯乙烯循环到聚合釜中。将聚合物造粒,产品软化点不低于 $70 \text{ }^\circ\text{C}$,以苯胺计,收率为 95%。

2.2 原料

一般防老剂 RD 的合成反应都是以来源广泛的苯胺和丙酮为原料,但从上述反应机理也可以看出,在反应过程中,丙酮首先发生缩合反应,而实际直接参与环合的是异亚丙基丙酮。日本住友化学工业公司研究认为,采用双丙酮醇、异亚丙基丙酮或其混合物均可获得较好的效果,产品收率高达 80% 以上^[9]。

日本精工化学工业公司研究认为,当反应开始时加入部分单体,可提高产品的收率^[10],其具体机理还不太清楚。

为了提高产品收率,在反应结束后需将回收的丙酮、苯胺、单体等套用至缩合工艺中。日本住友化学工业公司提出采用盐酸调节缩合反应物 pH 值约为 2,将单体与苯胺分离的方法^[11]。此时苯胺成盐溶于水层,而单体不成盐在油层,从而将二者分开。山东省化学研究所等研究认为,将聚合反应完的物料用甲苯和水在 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行抽提处理,静置分层后,油相含 RD 聚合物,而水相含苯胺、单体的盐酸盐。通过几次抽提即可将苯胺及单体的盐酸盐回收后而用于下一批反应中^[12]。

还有一种特殊的合成方法,它是根据 Skraup 的合成反应原理而进行的创新^[13]。即以芳香族硝基化合物和丙烯为原料,在由 IV_A , IV_B , V_B 和 VII_B 族元素的化合物及 VIII 族的钨、铂的化合物组成复合催化剂的作用下合成单体。由于在反应过程中还同时生成了另一同分异构体、反应温度高(约 $150 \text{ }^\circ\text{C}$)、需加压及使用贵金属催化剂等,因

而该方法未能得到应用。

2.3 催化剂

在以苯胺和丙酮缩合制备单体及单体聚合形成最终产物的各个阶段中都包含了酸催化的反应,选择合适的酸催化剂、控制酸的浓度及用量有利于提高产品的质量和收率。酸催化剂可分为质子酸催化剂和路易斯酸催化剂两大类^[14]。质子酸催化剂有盐酸、氢溴酸、氢碘酸、氢氟酸、磷酸、硫酸、对甲苯磺酸、苯磺酸^[15]、酚磺酸、硫酸氢钠、草酸、酒石酸、柠檬酸、强酸性离子交换树脂^[16]、全氟磺酸树脂^[17]、杂多酸和固体超强酸等;路易斯酸催化剂主要是多价金属卤化物,有三氯化硼、氟化氢/三氯化硼^[9]、三氯化铝^[18]、三溴化铝、氯化铜、氯化亚铜、溴化铜^[19]、三氯化铁^[20]、氯化锌、四氯化锡、氯化钙和碘等。与对甲苯磺酸、对氨基苯磺酸相比,以碘为催化剂时,反应收率高、时间短,且最好能与活化剂,如氯代烃、氯代烯烃等一起使用。催化剂用量为苯胺用量的 3%,活化剂用量为催化剂用量的 70%。通常使用的催化剂主要是盐酸和对甲苯磺酸等^[5]。

在缩合和聚合反应等不同阶段所使用的催化剂不同,其反应效果也不同。有些催化剂适用于缩合反应,有些则适用于聚合反应。例如,盐酸、对甲苯磺酸、三氯化硼和氟化氢/三氯化硼用于缩合反应时,单体的收率逐渐增大^[9]。当以多元脂肪酸为聚合催化剂时,所得低聚物中二聚体的质量分数可高达 0.55 以上^[21]。当单体的聚合物与三氯化硼在 133.32 Pa 真空下加热至 83~90 °C 时,聚合物逐步分解为单体并馏出,最终只剩下喹啉单体与三氯化硼的复合物^[22]。若用氯化铜作催化剂,最终聚合物的收率约为 51%,其中二聚体的质量分数为 0.46^[19]。

由于大孔强酸性磺酸型离子交换树脂含有苯磺酸结构,其孔径较大,用于苯胺和丙酮的缩合反应中也可取得较好的效果。1985 年有人采用大孔强酸性磺酸型离子交换树脂进行苯胺、丙酮的缩合反应,反应温度为 140~150 °C,主要产物为喹啉类单体^[16]。适用于本方法的是氢型苯乙烯-二乙烯苯型强酸性离子交换树脂,例如,Amberlyst 15, Amberlyst XN-1010, Amberlite IR 120 和 Amberlite IR-118。通常树脂催化剂的用量为

50 g · mol⁻¹。苯胺和丙酮的投料摩尔比为 1 : 4。反应温度因所用的催化剂不同而各异。Amberlyst 15 的最佳温度为 150~155 °C。日本住友化学工业公司采用全氟磺酸型离子交换树脂,苯胺和丙酮在 95~100 °C 下进行间歇釜式反应,经蒸馏分离单体,单体收率为 65.6%^[17]。钱清华等^[23]对以苯胺和丙酮为原料合成防老剂 RD 的催化剂进行比较后,认为强酸性离子交换树脂的催化效果优于固体超强酸催化剂,苯胺的转化率可达 80%。

大孔酸性离子交换树脂的使用有利于后续催化剂的分离和得到高收率的单体,为实现清洁生产提供了一条途径,但也存在催化剂的有效酸含量小、反应时间长、耐热性差的缺点。

2.4 溶剂

从反应机理中不难看出,丙酮在酸性条件下发生的缩合反应是可逆的。为了使反应向有利于生成物的方向进行,必须将反应生成的水及时排出,因此防老剂 RD 的缩合反应一般都采用沸点稍高的溶剂共沸蒸馏脱水。

最初防老剂 RD 的合成反应是不用溶剂的,反应时间很长。后来采用共沸溶剂后,大大缩短了反应时间,同时减小了副产物的生成量。加入溶剂,不仅能共沸蒸馏脱水,还可稀释物料,有利于传质、传热。通常使用的溶剂都是能与水形成共沸物的有机溶剂,如苯、甲苯、环己烷、二甲苯等,而最常用的是甲苯。

日本住友化学工业公司研究认为,采用共沸点低于 80 °C 的溶剂脱水效果较好^[24]。当以苯胺和丙酮为原料、对甲苯磺酸为催化剂,若用环己烷作共沸溶剂时,单体收率为 52%;若用甲苯作共沸溶剂时,单体收率仅为 16.6%。

中国石化集团南京化工厂采用无溶剂一步法生产防老剂 RD^[25]。在反应过程中不需额外加入溶剂,通过控制工艺条件,使丙酮与水共同蒸出,同时苯胺的浓度保持在一定范围内,避免物料粘稠而引起较多的副反应。本方法具有合成简单、流程短、收率高、三废少等优点。

选用合适的溶剂脱水是针对丙酮、苯胺缩合反应而言的,对单体的聚合反应则需区别对待。例如,当以三氯化铝为聚合催化剂时,反应速度很

快,但少量水导致的催化剂分解会对反应产生很大的影响,因此需严格控制其中的水量^[18]。美国孟山都公司研究认为,将 75%以上的单体转化为盐酸盐的形式后再进行聚合反应时,需加入足量的水,以利于搅拌和保持反应物料的均匀性^[26]。日本住友化学工业公司提出,以盐酸、对甲苯磺酸等为催化剂进行单体聚合时,加入的浓盐酸质量约占单体质量的 20%较为合适,低于 15%时反应速度大大下降;高于 25%时搅拌困难。同时还需加入单体质量 20%的水以利于搅拌,否则反应一段时间后搅拌也很困难^[27]。因此,在 90~100℃下反应 6 h 后,产物中二聚体的质量分数高达 0.51。

2.5 温度

温度影响着反应的速度及平衡状态,在实际操作过程中还同时进行着多个平行反应和连串反应,因而反应温度也是需要控制的一个重要参数。虽然单体的熔点为 26~27℃,而二聚体的熔点达到 95.5~97℃,多聚体的熔点则更高,单体的盐酸盐熔点达到 214~216℃。考虑到苯胺和溶剂对聚合物溶解性的影响,为提高反应物料的流动性,促进传质、传热,同时也为了提高反应速度,反应温度不宜低于 85℃。丙酮的沸点只有 56℃,反应温度过高,丙酮很容易挥发,物料中丙酮的有效浓度较低,对反应不利。不同反应阶段、不同催化剂所需控制的反应温度也不同(见表 1)。文献报道的反应温度通常在 85~160℃。

一般缩合反应的温度约为 100~150℃,而聚合反应的温度约为 85~100℃。聚合温度过高,导致单体过度聚合,使高聚物比例增大。在酸性条件下蒸馏,当温度高于 180℃时,二聚体会发生再分解变成单体。若将单体与酸形成的盐加热至

表 1 不同催化剂所需控制的反应温度 ℃

催化剂	缩合温度	聚合温度	文献序号
碘(三氯乙烯活化剂)	160		5
对甲苯磺酸	100~120		27
对甲苯磺酸	95~100		28
浓盐酸		90~100	29
苯磺酸	150~160		15
苯胺/三氯化硼	140~145		30
(摩尔比 1:1)			
氟化氢/三氯化硼	120~125		9
强酸离子交换树脂	150~155		16
全氟磺酸离子交换树脂	95~100		17

三氯化铝	100~110	18
三氯化铁	140~145	20
氯化铜	70~90	19
多元脂肪酸	120~220	21

200℃以上时,则会分解成甲烷、乙烷、2,4-二甲基喹啉、2,3,4-三甲基喹啉及其它物质^[31]。

2.6 压力

反应压力多为体系自生压力。由于反应温度大大高于丙酮汽化温度,为提高丙酮在反应体系中的有效浓度,可以增大反应压力。例如,将 93 份苯胺、232 份丙酮和 3 份碘在 180℃下加压反应 40 h,再在常压下蒸去沸点在 200℃以下的组分后,加入 5 份氯化铁和 50 份水于 90℃下反应 40 h,经过一系列后处理得成品^[21,32]。在波兰开发的连续化工艺中,反应也是在十几个大气压下去进行的,并取得了较好的效果。同时,由于防老剂 RD 的生产通常都使用强酸催化剂,这就需要反应设备既耐压又耐腐蚀。为减少设备投资、便于生产操作和管理,实际生产通常是在常压下进行。

3 结语

综上所述,防老剂 RD 的合成技术非常复杂,影响其收率和质量的因素较多。尽管相关的研究也已进行了大半个世纪,但在工艺、收率、质量等方面仍需改进。随着人们环保意识的增强、轮胎对高性能防老剂 RD 要求的提高,开发高效、优质、清洁的生产工艺应是当务之急。

参考文献:

[1] 沈章平,罗拥军.防老剂 RD 的质量改进技术[J].江苏化工,2003,31(1):24-28.

[2] 王效书.防老剂 RD 的反应机理及杂质形成的探讨[J].弹性体,2005,15(1):59-64.

[3] Knoevenagel Jaeger. Acetone aniline[J]. Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft,1921,54(7):1 723.

[4] Ingram J R. Preservation of rubber [P]. USA: USP 2 064 752,1936-12-15.

[5] Monroy H. Apparatus for the production of 1,2-dihydroquinolines[P]. USA:USP 3 829 292,1974-08-13.

[6] Rivera H M. Novel apparatus for the obtention of substituted 1,2-dihydroquinolines[P]. USA:USP 3 907 507,1975-09-23.

[7] VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht". Verfahren zur herstellung von 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin[P]. German: DD 152338,1981-11-25.

[8] Dolnoslaskie Zaklady Chemiczne “Organika”. Continous process for preparaing 1, 2-dihydro-2, 2, 4-trimethylquino-line polymer[P]. Poland;PL 130632,1985-12-12.

[9] Sumitomo Chemical Company,Limited. Process for producing 2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline [P]. USA: USP 4 746 743,1988-05-24.

[10] 精工化学株式会社. 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合物の製造法[P]. JPN;JP 49-34480,1974-09-13.

[11] 住友化学工業株式会社. 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの精製法[P]. JPN;JP 58-126868,1983-07-28.

[12] 山东省化学研究所,青岛化工学院. 二氢喹啉类橡胶防老剂的工艺[P]. 中国专利;CN 86100665A,1987-08-05.

[13] National Distillers and Chemical Corproation. Preparation of 2-substituted quinolines[P]. USA: USP 3 705 163,1972-12-05.

[14] 三井石油化学工業株式会社. 高品質 2,2,4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン類の重合体の製法 [P]. JPN;JP 56-14516,1981-02-12.

[15] 吉富製薬株式会社. キノリン誘導体の製造法[P]. JPN;JP 46-36625,1971-10-27.

[16] Eastman Kodak Company. Process for the preparation of 2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline compounds[P]. USA: USP 4 514 570,1985-04-30.

[17] 住友化学工業株式会社. 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの重合体製造法[P]. JPN;JP 58-59970. 1983-04-09.

[18] Goodyear Tire & Rubber Company. Polymerization of 2,2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline [P]. USA: USP 3 244 683,1966-04-05.

[19] 住友化学工業株式会社. 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合物の製造法[P]. JPN;JP 58-136625. 1983-08-13.

[20] 住友化学工業株式会社. 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの製法[P]. JPN;JP 57-11968. 1982-01-21.

[21] Bayer AG. Process for the preparation of oligomeric 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline[P]. USA: USP 4 897 482, 1990-01-30.

[22] B F Goodrich Company. Preparation of monomeric 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline[P]. USA: USP 2 514 648, 1950-07-11.

[23] 钱清华,朱建良. 苯胺和丙酮缩合反应催化剂筛选[J]. 化工时刊,2003,17(8):21-24.

[24] 住友化学工業株式会社. 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの製造法[P]. JPN;JP 58-88363,1983-05-26.

[25] 中国石化集团南京化工厂. 无溶剂一步合成 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体的方法 [P]. 中国专利: CN 1344753A,2002-04-17.

[26] Monsanto Chemical Company. Polymerization of 1, 2-di-hydro-2,2,4-trimethylquinoline[P]. USA: USP 2 718 517, 1955-09-20.

[27] Sumitomo Chemical Company, Limited. Manufacture of poly-merized 2, 2, 4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline [P]. USA: USP 4 326 062,1982-04-20.

[28] 住友化学工業株式会社. 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの製造法[P]. JPN;JP 55-40661. 1980-03-22.

[29] 住友化学工業株式会社. 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合物の製造法[P]. JPN;JP 56-20026,1981-02-25.

[30] 住友化学工業株式会社. 2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリンの製造法[P]. JPN;JP 57-11967. 1982-01-27.

[31] Elliott Jr. I W,Dunathan H C. Structure of the dimer of 2, 2,4-trimethyl-1, 2-dihydroquinoline [J]. Tetrahedron, 1963, 19(6): 833-838.

[32] Baird W,Goldstein R F,Jones M,*et al.* Antioxidants for rubber[P]. Britain;GB 468787,1937-07-12.

收稿日期:2005-07-12

库珀的新型高性能轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标识码:D

英国《轮胎与配件》2005 年 6 期 8 页报道:

库珀公司在欧洲市场投放了其新款高性能轮胎 Zeon XTC。

这款轮胎适用车型从 Ford Focus 到 Jaguar X,在干、湿条件下行驶噪声低、舒适性和安全性好。

这种轮胎的内侧胎肩可以分散水,胎面中部可以防止水滑,外侧胎肩能够提高转向稳定性。

由于有 3/4 的新轿车下线时都装配了合金轮辋,Zeon XTC 还得益于轮辋凸缘护圈使其免遭路面石块的损伤。

Zeon XTC 现有 30 个规格,胎圈直径从 356~432 mm,速度级别有 H、V 和 W 级(210,240 和 270 km·h⁻¹)。

(涂学忠摘译)